

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 55 486 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
F 25 J 3/04

⑳ Aktenzeichen: 198 55 486.9
㉔ Anmeldetag: 1. 12. 98
㉕ Offenlegungstag: 10. 6. 99

DE 198 55 486 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

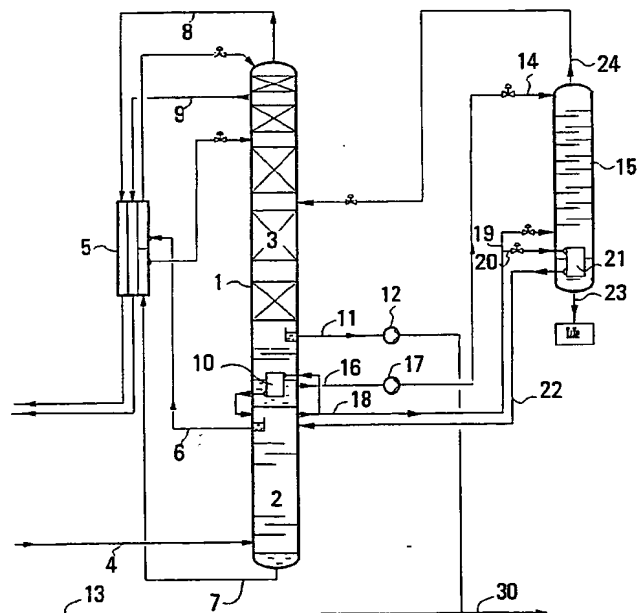
㉗ Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

㉘ Erfinder:
Lochner, Stefan, Dipl.-Ing., 85567 Grafing, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs durch Tieftemperaturzerlegung von Luft

㉚ Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem, das eine Niederdrucksäule (3) zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Austauschsäule (15) aufweist. Verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft (4) wird in das Rektifiziersystem eingeleitet. Eine Sauerstoffproduktfraktion (11) wird mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs der Niederdrucksäule (3) entnommen und mindestens teilweise als Sauerstoffprodukt (13, 30) abgeführt. Eine krypton- und xenonhaltige Fraktion (16) wird der Niederdrucksäule (3) entnommen und ohne konzentrationsverändernde Maßnahmen in den oberen oder mittleren Bereich der Austauschsäule (15) eingeleitet (14). Dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) wird ein Inertgas (19) zugeführt. Das krypton- und/oder xenonangereicherte Gemisch (23) wird aus dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) abgezogen.



DE 198 55 486 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem, das eine Niederdrucksäule zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Austauschsäule aufweist. Bei dem Verfahren wird eine krypton- und xenonhaltige Fraktion, die aus der Niederdrucksäule stammt, in der Austauschsäule in direkten Gegenstrom mit einem Inertgas gebracht, um im unteren Bereich dieser Säule ein an Krypton und/oder Xenon angereichertes und sauerstoffarmes Gemisch zu erzeugen.

Derartige Prozesse sind aus Streich, Daimler, Gewinnung von Edelgasen in Luft- und Ammoniakanlagen, Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, 37/1975, 10-14, aus DE 11 22 088 B, US 4401448 oder EP 218741 A bekannt. Bei diesen Verfahren wird Argon oder Stickstoff als Inertgas verwendet. Das krypton- und xenonangereicherte Gemisch, das die Austauschsäule als Sumpfprodukt verläßt, weist nicht nur einen erhöhten Gehalt an diesen relativ schwerflüchtigen Komponenten auf, sondern ist außerdem praktisch frei von Sauerstoff.

Alle diese Methoden haben jedoch gemeinsam, daß stromaufwärts der Austauschsäule ein weiterer Schritt vorgeschaltet ist, der zur Aufkonzentrierung der krypton- und xenonhaltigen Fraktion und/oder zum Ausschleusen unerwünschter Stoffe dient. In DE 11 22 088 B ist dies eine partielle Kondensation, in den übrigen Fällen eine Methan-Ausschleussäule. Im Artikel von Streich und Daimler wird das Sauerstoffprodukt vom Kopf der Methan-Ausschleussäule abgezogen; bei US 4401448 oder EP 218741 A wird der Einsatzstrom für die Austauschsäule aus der Methan-Ausschleussäule entnommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, die apparativ und verfahrenstechnisch besonders einfach sind.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Gemäß der Erfindung werden sowohl das Sauerstoffprodukt als auch die Einsatzfraktion für die Austauschsäule direkt aus der Niederdrucksäule entnommen. Auf eine separate Methan-Ausschleussäule oder einen anderen Zwischenschritt zur Aufkonzentrierung der krypton- und xenonhaltigen Fraktion wird verzichtet. Dies führt zu einer besonders einfachen Apparatur und zur Verminderung der Komplexität des Verfahrens.

Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, daß die Austauschsäule alleine ausreicht, um eine Vorkonzentration mit 0,1 bis 4%, vorzugsweise 0,3 bis 0,8% Krypton und 0,01 bis 0,4%, vorzugsweise 0,03 bis 0,1% Xenon zu gewinnen. (Alle Prozentangaben beziehen sich hier und im folgenden auf die molare Menge, soweit nichts anderes angegeben ist.). Zwar werden Methan und andere in der Luft enthaltene Kohlenwasserstoffe in das erzeugte krypton- und/oder xenonangereicherte Gemisch gewaschen; wegen der Einbettung in ein verflüssigtes Inertgas ist dies aber unproblematisch.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die krypton- und xenonhaltige Fraktion vorzugsweise als Flüssigkeit der Niederdrucksäule entnommen und in flüssigem Zustand in die Austauschsäule eingespeist, insbesondere ohne einen zwischengeschalteten Verdampfungsschritt.

Als Inertgas für die Austauschsäule kann beispielsweise Argon verwendet werden. Vorzugsweise wird das Inertgas bei der Erfindung durch eine Stickstofffraktion aus dem Rektifiziersystem gebildet. Im Falle eines Zweisäulensystems mit Hochdrucksäule und Niederdrucksäule ist es besonders günstig, das Inertgas aus dem oberen Bereich der

Hochdrucksäule zu entnehmen.

Die Austauschsäule kann durch indirekten Wärmeaustausch in einem Sumpfverdampfer beheizt werden. Als Heizmittel kann beispielsweise ein kondensierendes Gas (etwa ein Teilstrom der Einsatzluft oder eine Gasfraktion aus der Hochdrucksäule) oder eine Flüssigfraktion eingesetzt werden, die in dem Sumpfverdampfer fühlbare Wärme abgibt. Vorzugsweise wird gasförmiger Stickstoff verwendet, der beispielsweise aus dem oberen Bereich der Hochdrucksäule stammt. Zum Beispiel wird Stickstoffgas vom Kopf der Hochdrucksäule zu einem Teil als Inertgas in die Austauschsäule eingeleitet und zu einem anderen Teil zur indirekten Beheizung des Sumpfs der Austauschsäule genutzt.

Bei einer günstigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens ein erster Teil der krypton- und xenonhaltigen Fraktion der Austauschsäule an einer Zwischenstelle zugeleitet. Dies bewirkt eine Erhöhung der Ausbeute an Krypton und/oder Xenon gegenüber einer Einspeisung der gesamten krypton- und xenonhaltigen Fraktion am Kopf der Austauschsäule. Die Zwischenstelle kann beispielsweise auf 60 bis 80%, vorzugsweise 70 bis 80% der Höhe der Austauschsäule (gemessen in Anzahl der theoretischen Böden) liegen. Die Gesamtzahl von theoretischen Böden beträgt zum Beispiel 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 25. Bei dieser Ausführungsform muß dem Kopf der Austauschsäule eine Rücklaufflüssigkeit zugeführt werden. Dafür gibt es zwei bevorzugte Varianten:

Die Produktausbeute an anderen Produkten des Rektifiziersystems (zum Beispiel Sauerstoff und/oder Stickstoff) wird am wenigsten beeinträchtigt, wenn ein zweiter Teil der krypton- und xenonhaltigen Fraktion dem oberen Bereich der Austauschsäule zugeleitet wird. Die Einspeisestelle dieses zweiten Teils liegt vorzugsweise am Kopf der Austauschsäule oder jedenfalls an einer Zwischenstelle, die mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb der Zwischenstelle angeordnet ist, an der der erste Teil eingespeist wird. In diesem Fall bilden beispielsweise 10 bis 80%, vorzugsweise 20 bis 30% der krypton- und xenonhaltigen Fraktion den ersten Teil; der Rest wird dem oberen Bereich, zum Beispiel dem Kopf, der Austauschsäule zugeleitet. (Für den Fall, daß in dem betreffenden Abschnitt ausschließlich praktische Böden als Stoffaustauschelemente verwendet werden, gelten die Angaben in praktischen Bodenzahlen; falls Packung, Füllkörper oder Kombinationen verschiedener Typen von Stoffaustauschelementen eingesetzt werden, sind die Angaben in theoretischen Bodenzahlen anzuwenden.)

Alternativ oder ergänzend kann eine kryptonarme Flüssigkeit in den oberen Bereich der Austauschsäule eingeleitet werden. Dies führt zu einer weiteren erhöhten Ausbeute an Krypton und/oder Xenon. Unter "kryptonarm" wird hier eine Kryptonkonzentration verstanden, die geringer als diejenige der krypton- und xenonhaltigen Fraktion ist und insbesondere 50 ppm oder weniger beträgt. Als kryptonarme Flüssigkeit in diesem Sinne kann beispielsweise flüssiger Sauerstoff oder flüssiger Stickstoff aus dem Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung verwendet werden. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung kann die Austauschsäule im übrigen so gefahren werden, daß sie gleichzeitig als Methan-Ausschleussäule wirkt, das heißt Methan wird nicht vollständig mit dem Krypton in den Sumpf ausgewaschen, sondern verläßt die Säule zum Teil mit dem Kopfgas.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung gemäß Patentanspruch 9.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand von in den Zeichnungen sche-

matisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung mit Einspeisung der gesamten krypton- und xenonhaltigen Fraktion in den Kopf der Austauschsäule

Fig. 2 eine Variante mit Einspeisung der krypton- und xenonhaltigen Fraktion an zwei verschiedenen Stellen der Austauschsäule,

Fig. 3 eine andere Variante der Erfindung mit Einspeisung von kryptonarmem Flüssigsauerstoff am Kopf der Austauschsäule und

Fig. 4 eine weitere Ausführungsform der Erfindung mit Einspeisung von Flüssigstickstoff am Kopf der Austauschsäule.

In dem Schema von **Fig. 1** tritt ein erster Einsatzluftstrom, der auf 6 bar verdichtet und anschließend gereinigt und auf etwa Taupunkt abgekühlt wurde, über Leitung 4 in die Hochdrucksäule 2 einer Doppelsäule 1 ein. Stickstoff 6 und Rohsauerstoff 7 werden nach Unterkühlung in einem Gegenströmer 5 mindestens zum Teil in die Niederdrucksäule 3 eingespeist. Hochdruck- und Niederdrucksäule stehen über einen Kondensator-Verdampfer 10 in Wärmeaustauschbeziehung. Aus dem oberen Bereich der Niederdrucksäule 3 werden reiner und unreiner Stickstoff 8, 9 als Produkte entnommen und im Gegenströmer 5 sowie im nicht dargestellten Hauptwärmetauscher angewärmt. (Andere mögliche Anstiche, beispielsweise zur Direkteinspeisung von Luft in die Niederdrucksäule oder zum Anschluß einer Rohargon-säule sind in der Zeichnung nicht dargestellt.) Die Betriebsdrücke von Hochdrucksäule und Niederdrucksäule betragen in dem Beispiel 5, 1 beziehungsweise 1,3 bar am Kopf.

Eine Sauerstoffproduktfraktion 11 wird drei Böden oberhalb des Niederdrucksäulensumpfs entnommen. In dem Beispiel ist eine Flüssigentnahme mit anschließender Innenverdichtung mittels einer Pumpe 12 dargestellt; der flüssig auf Druck gebrachte Produktsauerstoff 13 wird anschließend auf bekannte Weise durch indirekten Wärmeaustausch verdampft und angewärmt. Alternativ dazu kann die Sauerstofffraktion in gasförmigem Zustand auf etwa der gleichen Höhe aus der Niederdrucksäule 3 abgeführt und anschließend angewärmt werden.

Zusätzlich zur Innenverdichtung (oder auch als Alternative) kann über Leitung 30 ein Flüssigsauerstoffprodukt abgezogen werden. Diese Leitung kann stromaufwärts oder (wie in der Zeichnung dargestellt) stromabwärts der Pumpe 12 angeordnet sein.

Über Leitung 16 wird eine krypton- und xenonhaltige Fraktion der Niederdrucksäule entnommen, in einer Pumpe 17 auf einen Druck von 4 bar gebracht und einer Austauschsäule 15 am Kopf zugespeist (Leitung 14). Gasförmiger Stickstoff 18 vom Kopf der Hochdrucksäule 2 dient einerseits als Inertgas 19, das der krypton- und xenonhaltigen Fraktion in der Austauschsäule 15 entgegengeschickt wird; ein anderer Teil 20 dient als Heizmittel für den Sumpfverdampfer 21 der Austauschsäule 15. Auf der Verflüssigungsseite des Sumpfverdampfers 21 gebildetes Kondensat 22 fließt in die Hochdrucksäule zurück oder wird in die Niederdrucksäule eingeleitet (nicht dargestellt). Die Austauschsäule wird in dem Beispiel unter einem Druck von 3,4 bar am Kopf betrieben.

Vom Sumpf der Austauschsäule 15 wird ein krypton- und xenonangereichertes Gemisch 23 abgezogen. Es kann in einem Tank gesammelt oder direkt weiteren Verfahrensschritten zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon zugeführt werden. Das Kopfgas 24 der Austauschsäule 15 wird an geeigneter Stelle in die Niederdrucksäule 3 eingeführt oder direkt einem Restgasstrom (zum Beispiel in Leitung 9) zugeleitet (nicht dargestellt).

In Abwandlung der zeichnerischen Darstellung kann der Kondensator-Verdampfer 10 auch als Fallfilmverdampfer ausgebildet sein. In diesem Fall kann die Pumpe 17 gleichzeitig für die Aufgabe von Flüssigkeit auf den Fallfilmverdampfer verwendet werden.

Der in **Fig. 2** dargestellte Prozeß unterscheidet sich dadurch von dem Ausführungsbeispiel der **Fig. 1**, daß ein Teil 25 der krypton- und xenonhaltigen Fraktion, die über Leitung 16 und Pumpe 17 der Niederdrucksäule entnommen wird, einer Zwischenstelle der Austauschsäule 15 zugeführt wird. Die Einspeisestelle des Stroms 25 liegt beispielsweise 12 praktische oder theoretische Böden oberhalb des Sumpfs bei einer Gesamtzahl von 25 praktischen beziehungsweise theoretischen Böden in der Austauschsäule 15. Durch Leitung 25 strömen beispielsweise 80% der gesamten krypton- und xenonhaltigen Fraktion 16; der Rest 26 wird auf den Kopf der Austauschsäule aufgegeben. Diese Maßnahme erhöht die Ausbeute an Krypton und Xenon, indem ein kleinerer Anteil dieser Elemente mit dem Kopfgas 24 aus der Austauschsäule 15 entweicht.

Bei **Fig. 3** wird nur ein Teil des über Leitung 11 abgeführten Flüssigsauerstoffs als Sauerstoffprodukt 13, 30 gewonnen, während ein anderer Teil 27 dem oberen Bereich der Austauschsäule 15 als kryptonarme Rücklaufflüssigkeit zugeleitet wird. Die krypton- und xenonhaltige Fraktion wird hier nicht dem Kopf der Austauschsäule 15 zugeführt, sondern einer Zwischenstelle (Leitung 25), die beispielsweise 12 praktische oder theoretische Böden oberhalb des Sumpfs der Austauschsäule angeordnet ist. Die Gesamtzahl der praktischen beziehungsweise theoretischen Böden in der Austauschsäule 15 beträgt in dem Beispiel 15. Diese Maßnahmen führen zu einer besonders hohen Krypton- und Xenonausbeute.

Die Variante von **Fig. 4** zeigt die Verwendung von flüssigem Stickstoff als Rücklaufflüssigkeit für die Austauschsäule 15. Dazu wird ein Teil 28 des aus der Hochdrucksäule 2 beziehungsweise dem Hauptkondensator 10 abgezogenen Flüssigstickstoffs 6 auf den Kopf der Austauschsäule 15 aufgegeben. Auch hier stellt sich eine besonders hohe Ausbeute an Krypton und/oder Xenon ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem, das eine Niederdrucksäule (3) zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Austauschsäule (15) aufweist, wobei bei dem Verfahren
 - verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft (4) in das Rektifiziersystem eingeleitet wird,
 - eine Sauerstoffproduktfraktion (11) mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs der Niederdrucksäule (3) entnommen und mindestens teilweise als Sauerstoffprodukt (13, 30) abgeführt wird,
 - eine krypton- und xenonhaltige Fraktion (16) der Niederdrucksäule (3) entnommen und ohne Konzentrationsverändernde Maßnahmen in den oberen oder mittleren Bereich der Austauschsäule (15) eingeleitet (14, 25, 26) wird,
 - dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) ein Inertgas (19) zugeführt wird und
 - das krypton- und/oder xenonangereicherte Gemisch (23) aus dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) abgezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Inertgas (19) durch eine Stickstofffraktion (18) aus dem Rektifi-

ziersystem gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Rektifiziersystem eine Hochdrucksäule (2) aufweist und die Stickstofffraktion (18, 19) aus dem oberen Bereich der Hochdrucksäule (2) entnommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Austauschsäule (15) einen Sumpfverdampfer (21) aufweist, in dem Stickstoff (20) als Heizmittel verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, bei dem Stickstoff (18, 20) aus der Hochdrucksäule (2) als Heizmittel für den Sumpfverdampfer (21) verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem mindestens ein erster Teil (25) der krypton- und xenonhaltigen Fraktion der Austauschsäule (15) an einer Zwischenstelle zugeleitet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem ein zweiter Teil (26) der krypton- und xenonhaltigen Fraktion dem oberen Bereich der Austauschsäule (15) zugeleitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem eine kryptonarme Flüssigkeit (27, 29) in den oberen Bereich der Austauschsäule (15) eingeleitet wird.

9. Vorrichtung zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs durch Tieftemperaturzerlegung mit

- einem Rektifiziersystem, das eine Niederdrucksäule (3) zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Austauschsäule (15) aufweist,
- mit einer Einsatzluftleitung (4) zur Einleitung von verdichteter und vorgereinigter Einsatzluft in das Rektifiziersystem,
- mit einer Sauerstoffproduktleitung (11, 13, 30), die mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs mit der Niederdrucksäule (3) verbunden ist,
- mit Mitteln (16, 17, 14, 25, 26) zur Einleitung einer krypton- und xenonhaltigen Fraktion (16) aus der Niederdrucksäule (3) in den oberen oder mittleren Bereich der Austauschsäule, die keine konzentrationsverändernden Vorrichtungen aufweisen
- mit einer Inertgasleitung (19) zur Einleitung von Inertgas in den unteren Bereich der Austauschsäule (15) und
- mit einer Entnahmeleitung (23) zum Abziehen von krypton- und/oder xenonangereichertem Gemisch aus dem unteren Bereich der Austauschsäule (15).

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

